

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-058965

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

C09B 47/10

G11B 7/00

G11B 7/24

(21)Application number : 09-229217

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1997

(72)Inventor : TAKANO SHINICHI

MIYAMOTO AKITO

HOSAKA TOMIJI

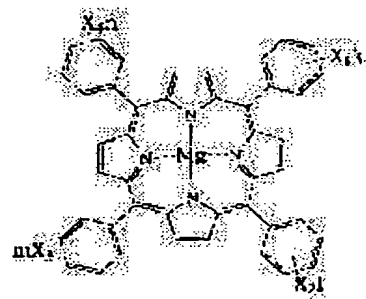
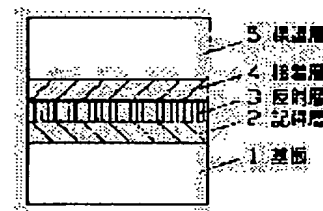
TOZAKI YOSHIHIRO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORD REPRODUCING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize an optical recording medium, with which a postscript type recording and reproduction of a high density information becomes highly stably possible, and its optical record reproducing method.

**SOLUTION:** This medium is an optical recording medium, in the recording layer 2 of which a magnesium tetraphenyl porphyrin compound represented by the formula is employed, and this reproducing method is an optical record reproducing method, in which the above optical recording medium is employed. In the formula, X1-X4 represent a chlorine, (k), (l), (m) and (n) represent the number of chlorines bonding to an aromatic ring bonded at its meso position and an integer of 1 through 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58965

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

C 0 9 B 47/10

C 0 9 B 47/10

G 1 1 B 7/00

G 1 1 B 7/00

Q

7/24

7/24

5 1 6

5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-229217

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月26日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 高野 晋一

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 宮本 明人

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 保坂 富治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

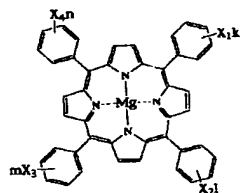
(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びその光記録再生方法

(57) 【要約】

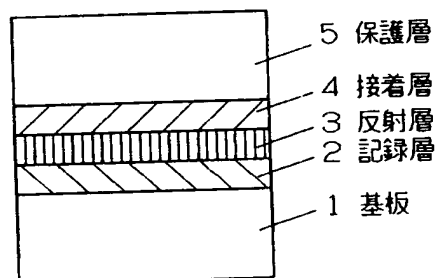
【課題】 追記型で高密度の情報の記録・再生が安定性高く可能な光記録媒体及びその光記録再生方法を実現することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、記録層2に以下の一般式(化1)で表されるマグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物を用いた光記録媒体及びこのような光記録媒体を用いた光記録再生方法である。

【化1】



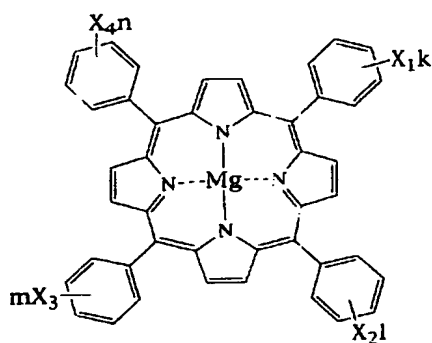
ここでX1からX4は塩素を示し、k、l、m、nはメソ位に結合している芳香環に結合する塩素の数を表し、1から5までの整数である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録光が照射されることにより反射率変化を生じて情報を記録する記録層を有する光記録媒体であって、前記記録層が下記一般式（化1）で記述されるマグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物を含む光記録媒体。

【化1】



ここでX1からX4は塩素を示し、k、l、m、nはメソ位に結合している芳香環に結合する塩素の数を表し、1から5までの整数である。

【請求項2】 マグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物は、記録光の波長以外の波長に対応して最大吸収ピークを示す吸収スペクトルを有する請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 最大吸収ピークは、記録光の波長よりも短波長側にある請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 記録層の一方に透明基板が隣接して形成され、前記記録層の他方に反射層が隣接して形成された請求項1から3のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 反射層が、金属層である請求項4記載の光記録媒体。

【請求項6】 さらに、反射層の外方側に隣接して保護層が形成された請求項5記載の光記録媒体。

【請求項7】 記録層が、スピンコート層、真空蒸着層またはスパッタ層である請求項1から6のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかに記載の光記録媒体を用意する行程と、波長が630から680nmのレーザ光を記録光として情報を記録する記録行程とを有する光記録方法。

【請求項9】 請求項1から7のいずれかに記載の光記録媒体であって波長が630から680nmのレーザ光を記録光として情報が記録された光記録媒体を用意する行程と、波長が630から680nmのレーザ光を再生光として前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光再生方法。

【請求項10】 記録光の波長と再生光の波長とが等しい請求項11記載の光再生方法。

【請求項11】 請求項1から7のいずれかに記載の光記録媒体を用意する行程と、波長が630から680nmのレーザ光を記録光として情報を記録する記録行程と、前記記録行程で情報が記録された光記録媒体に波長が630から680nmのレーザ光を再生光として用いて前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光記録再生方法。

【請求項12】 記録光の波長と再生光の波長とが等しい請求項11記載の光記録再生方法。

## 10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体及び光記録再生方法に関し、特に、波長が、630から680nmのレーザー光により、情報を記録、再生するに好適な光記録媒体及び光記録再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザー光線により情報を再生する光記録媒体は、再生専用光ディスク（以下CD、CD-ROMと称する。）と呼ばれ、音楽再生用や情報端末用に、現在、広く普及している。

【0003】この光記録媒体は、厚さ1.2mmの透明基板の片側に凹凸のピット列を設けて情報を記録し、その上からアルミ、金等の反射膜を、スパッタ法や蒸着法により設け、さらにその上に保護膜をコートした構成を有することが一般的である。

【0004】そして、この光記録媒体は、波長780nmの半導体レーザー光が、透明基板を介して入射されて反射膜で反射される際の、予め記録された情報ピットの凹凸に対応したその反射率の変化を読みとり、予め記録された情報を再生するものである。

【0005】しかしながら、CD、CD-ROMの場合には、再生専用メディアであり、編集機能を持たない。

【0006】そこで、記録可能な光記録媒体として、一度だけ記録可能な追記憶型光ディスク（以下、CD-Rと称する。）、書き換え可能型光ディスク（以下、相変化型と称する。）等が開発、実用化されており、このような記録可能な光ディスクは、再生機能において、CD、CD-ROMとの互換性を有する。

【0007】この再生互換性のため、CD-ROM再生装置を具備する情報端末装置で記録されたCD-Rの情報を確実に再生することが可能であり、CD-ROM装置にCD-Rの記録機能を付与することで、CD-ROMと同一容量である1枚あたり650Mバイトの情報記録装置とすることも可能である。

【0008】このため近年、特にCD-Rは、情報記録媒体として広く普及することとなった。

【0009】また、CD-ROMの情報内容の編集にあたって、試験的にCD-ROMを作製する必要があるが、このような編集業務であるオーサリング業務においても、CD-ROM再生機能互換のCD-Rは、CD-

ROMの試作時に必要不可欠のキーデバイスとなっている。

【0010】このようなCD-Rでは、Te等のカルコゲナイト系化合物、希土類金属化合物、ポルフィリン系、シアニン系、ナフトロシアニン系等の有機化合物を、記録層に適用したものが実用化されている。

【0011】また近年では、特に価格、無公害性、CD-ROMとの再生特性の完全互換性の観点から、色素等の有機化合物を記録層に使用するものが主流となりつつある。

【0012】そして、この構成においては、相対的に大出力のレーザー光を情報信号に対応させて入射するもので、記録層の有機化合物に入射されたレーザー光が吸収されて熱に変換され、記録層の化学的変化や幾何学的形状変化を引き起こし情報を追記するものである。

【0013】さらに、このようにして記録された情報を、一定値以下の相対的に低出力のレーザー光を照射して、反射率の変化、具体的には反射光量の変化として認識し、記録情報の再生を行なうことになる。

【0014】このような記録層に用いられる有機化合物としては、例えば、ポルフィリン化合物については、特開平1-145188号公報等、特にテトラアザポルフィリン化合物については、特開平3-13382号、特開平3-13384号、特開平7-276804号公報等に開示があり、さらに、フタロシアニン化合物については、特開平2-276676号公報等、ナフトロシアニン化合物については、特公平4-20945号公報等に開示がなされている。

【0015】また、ナフトキノ色素との組合わせでポルフィリン化合物を用いたものとしては、特公平5-49471号公報、特公平5-49473号公報、特公平5-51471号公報等に開示があり、この場合には、ポルフィリン化合物は、記録剤としてではなく、記録剤の主成分のナフトキノ色素の凝集防止剤として機能している。

【0016】また、半金属やカルコゲナイド化合物との組合せでフタロシアニン化合物を用いた例としては、特開昭57-151397号公報等に開示があり、この場合のフタロシアニン化合物は、相変化型の光記録媒体の増感作用を有している。

【0017】ここで、記録時においてレーザー光の出力をより低減して記録を可能にするためには、そのレーザー波長において吸収係数の大きい有機化合物が望まれる。

【0018】とはいえ、吸収係数がいたずらに大きくても、記録時に有機化合物が予期しない化学的変化や物理的变化を起こし、記録層が破壊されてしまうことになる。

【0019】さらに、再生時において大きな信号出力を得るためには、記録層を透過した光が反射層に無駄無く到達して高い反射率を示すことが求められるため、この

点からは未記録部分の吸収係数が小さい有機化合物が望まれる。

【0020】さらに、吸収係数が大きいと、再生時においても記録層が破壊されてしまうことになる。

【0021】このように相反する吸収特性を満足するためには、色素等の有機化合物の吸収特性は、レーザー光の波長に対して厳しく管理されなくてはならず、例えばCD-Rに使用するに好適な消費係数等の光学条件を呈する特定色素を規定したり（例えば、特開平4-358886号公報等）、記録媒体の記録層にフタロシアニン系やナフトロシアニン系の有機化合物に組合わせる保護膜の光学条件を規定する（例えば、特開平5-309947号公報等）等の提案がなされている。

【0022】さて、一方では、次世代の高密度光記録媒体の開発が、活発に進んでいる。この次世代高密度光記録媒体の大きな特徴は、レーザー光の波長を630から680nmに短波長化し、トラックピッチの間隔、長さを短縮化することで記録密度を向上させて、現行CD-ROMの記憶容量650Mバイトに対し、5から10倍の3から10Gバイトのデジタルデータの取扱いを可能とするものである。

【0023】しかしながら、現在の規格では、この高密度光記録媒体も再生専用であり、編集機能をもたない。

【0024】このため、編集機能を有する記録可能な高密度追記憶型光ディスクについて、精力的に検討がなされており、特に記録層においては、CD-R同様に有機材料を使用することが望まれている。この有機材料は、CD-ROMの普及において、有機化合物を使用するCD-Rが果たした役割と同様の重要性をもつ。

【0025】具体的に開示されたものとしては、シアニン化合物の光吸収特性を短波長に移動させた記録媒体が、特開平6-199045号公報に開示され、さらに、インドリンイミン染料を記録層に適用した記録媒体が、特開平5-305771号公報、特開平4-252272号公報等に開示されている。

【0026】また、繰返し再生による読み出し破壊の防止と記録感度の向上の目的で、再生光波長より短波長の光で情報の記録を行う構成が、特開平6-295469号公報に開示されている。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上の従来技術には、CD-Rと同様の完成度を有する高密度光記録媒体の実現に対して、いくつかの技術課題が存在している。

【0028】一般的に、有機化合物は、そもそも耐熱や耐光性といった耐久性に劣っていたり、所望の吸収特性等の光学特性が現実のものとしては得られにくいことに起因して繰返し使用時に破壊され易い傾向があるし、これらを記録層以外の光記録媒体の構成や、さらに光記録再生機構側でカバーしようすると、構成は複雑なもの

とならざるを得ない。

【0029】また、有機化合物とはいえ、場合によっては有害性を呈することもある。例えば、以上説明したシアニン系色素は、一般的に耐熱性、耐光性に課題を有する化合物であるし、インドリンイミン染料等は、構造の一部に有害なシアノ基を有してしまっている。

【0030】また、光記録媒体等の光学条件を規定した場合には、その構成が複雑なものになってしまう。

【0031】また、再生光波長より短波長の光で情報の記録を行う構成を採らざるを得ないと、例えば光源を2種類用意する必要がある、このような構成をあえて採用しなくてもよい光記録媒体が望まれる。

【0032】また、短波長レーザーの使用により、トラックピッチ間隔を狭めることにより高密度化を図るため、記録ピットの解像度が出力信号の質を直接左右することとなり、記録ピットの的確性も重要である。

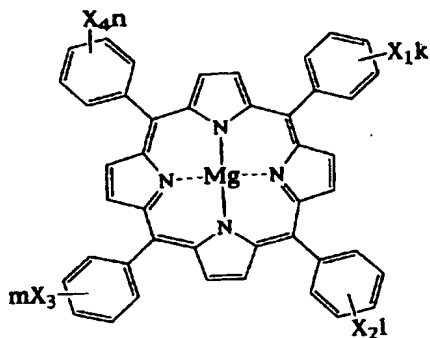
【0033】本発明は、安定な記録再生特性を有する光記録媒体及び光記録再生方法を実現すべく、波長範囲が630から680nm等の半導体レーザー等のレーザ光源を用いて情報の記録再生を行なう場合において、最適な吸収特性等を見極め、さらにレーザー光の記録ピットの解像力に優れる有機化合物を見いだすことにより、追記型で高密度の情報の記録・再生が可能な光記録媒体を実現し、併せて追記型高密度情報記録再生方法をも実現することを目的とする。

【0034】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、記録層2に以下の一般式(化2)で表されるマグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物を用いた光記録媒体及びこのような光記録媒体を用いた光記録再生方法である。

【0035】

【化2】



【0036】ここでX1からX4は塩素を示し、k、l、m、n、はメソ位に結合している芳香環に結合する塩素の数を表し、1から5までの整数である。

【0037】このような構成により、追記型で高密度の情報の記録・再生が安定性高く可能な光記録媒体を実現

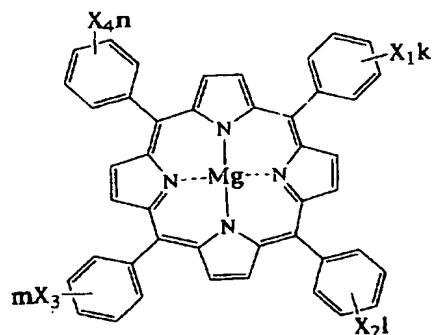
し、併せて追記型高密度情報記録再生方法をも実現するものである。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、記録光が照射されることにより反射率変化を生じて情報を記録する記録層を有する光記録媒体であって、前記記録層が下記一般式(化3)で記述されるマグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物を含む光記録媒体である。

【0039】

【化3】



【0040】ここでX1からX4は塩素を示し、k、l、m、nはメソ位に結合している芳香環に結合する塩素の数を表し、1から5までの整数である。

【0041】このようなマグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物は、例えば波長範囲が630から680nm等の半導体レーザーを用いて情報の記録再生を行なう場合において、最適な吸収特性と反射特性を有するとともに、形成される記録ピットの解像力にも優れ、それを用いた記録媒体は、追記型で高密度の情報の記録・再生が安定性高く可能な光記録媒体となる。また、繰り返し再生による読み出し破壊がなく、優れた信号出力特性をも有する。

【0042】そして、この化合物の合成は、一部アドラーとロンゴ等によって報告がなされている(例えば、J. Org. Chem., 32, 476 (1967)やJ. Inorg. Chem., 32, 2443 (1970)等)。

【0043】アドラー等の方法に従えば、ピロールと芳香属アルデヒドをプロピオン酸中で30分間還流温度で加熱攪拌し、無金属テトラフェニルポルフィリンを得る。

【0044】ついで、こうして得た無金属テトラフェニルポルフィリンと金属塩をDMF中で加熱攪拌してテトラフェニルポルフィリン金属化合物を得る。

【0045】ここで、例えば、無金属テトラフェニルポルフィリンの合成に際し、原料にピロールとクロロベンズアルデヒドを使用することにより、メソ位の芳香環に

塩素が導入された無金属テトラフェニルポルフィリンを得ることができる。

【0046】さらに、こうして得られた無金属テトラフェニルポルフィリンに、例えば、酢酸マグネシウム等のマグネシウム塩をDMF中で作用させることにより、マグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物が得られる。

【0047】ここで、請求項2記載のように、マグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物は、記録光の波長以外の波長に対応して最大吸収ピークを示す吸収スペクトルを有することが好適であり、請求項3記載のように、最大吸収ピークは、記録光の波長よりも短波長側にあることがより好ましい。

【0048】つまり、かかるマグネシウムテトラフェニルポルフィリン化合物は、紫外・可視吸収スペクトルの最大吸収ピークが440nm付近に存在し、550と600nm付近に小さい吸収ピークを有する。

【0049】このため、例えば630から680nmの波長範囲では高い屈折率を呈し得て、このような範囲の発振波長を有する半導体レーザーに対し、その吸収特性と反射特性のバランスにより優れた記録感度と信号出力を有する追記憶型光記録媒体の記録層として好適である。

【0050】また、請求項4記載のように、記録層の一方に透明基板が隣接して形成され、前記記録層の他方に反射層が隣接して形成された構成が好ましく、請求項5記載のように、反射層が、金属層であることも好ましい。

【0051】この際、使用される基板材料としては、使用光源波長、例えば630から680nm、より望ましくは450から830nmの範囲で高い透過率を示すものであれば使用可能であり、透過率は、高い反射出力の維持の目的のため80%以上が望ましく、90%以上あればさらに好ましい。

【0052】また、具体的な基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、非晶質ポリオレフィン等が使用可能である。

【0053】また、基板形状としては、使用光源である短波長半導体レーザーの光学系の焦点に対して、適正な厚みと直径で規定される円盤状が好ましく、この基板の片側には案内溝が設けられていることがより望ましく、切削加工や射出成形で形成可能である。

【0054】一方、反射層は、使用光源波長に対して反射率の高い材料を用いればよく、使用する材料は、金属が望ましく、アルミニウム、銀、金、鉄、ニッケル、コバルト、錫、亜鉛、銅等が好ましく、これらを単独または合金として使用することが出来る。なお、反射層はスパッタ法等により、10から200nm程度の厚さに形成すればよい。

【0055】そして、請求項6記載のように、さらに、

反射層の外方側に隣接して保護層が形成された構成も好適である。

【0056】この保護層は、記録層または反射層に対する傷や汚れの保護や保存安定性のために設けられ、無機材料としてはSiO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>等が使用できる。また、有機材料では、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂系、天然ゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱軟化性、熱溶融樹脂も用いることができる。もちろん、保護層には必要に応じ、難燃剤、安定剤、帯電防止剤等を添加することができる。なお、接着剤によって樹脂基板を貼り合わせた構成ともできる。

【0057】以上において、請求項7記載のように、記録層が、スピンコート層、真空蒸着層またはスパッタ層である構成が好ましい。

【0058】具体的には、記録層は、基板片側面（案内溝が設けてあればその面）に、スピンコート法や真空蒸着法、スパッタ法等を用いられ形成し得る。

【0059】スピンコート法では、有機色素を溶剤に溶解し、透明基板を回転させつつ前記色素溶液を滴下して記録層を形成する。この色素溶液は0.5から5重量%の色素濃度に調整されていることが望ましく、色素溶液を作製する溶媒は、色素を溶解して透明基板に無害であれば使用可能である。溶媒としては、メチルアルコール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラフルオロアルコール、アセトンメチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ヘキサン、シクロヘキサン、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロフォルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、アセトニトリル、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルフォルムアミド等があげられ、色素溶解性、作業性、基板への影響、経済性等を考慮して決定される。

【0060】もちろん、有機溶媒に色素を溶解して色素溶液を作製する際に、光安定剤、酸化防止剤が含まれていてもよい。光安定剤としては、一重項酸素クエンチャーである金属錯体やジモニウム塩、ヒンダードアミン化合物、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、酸化防止剤としては一次酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、及び2次の酸化防止剤としては、有機イオウ系2次酸化防止剤、リン系2次酸化防止剤等が使用でき、これらの光安定剤、酸化防止剤を単独もしくは複合して配合してもよい。また、添加量は、色素重量100

部に対して添加剤を0.1から200部程度が好ましい。さらに、色素溶液に対して結着剤として樹脂を添加してもよく、ニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、ミリスチン酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロース、酢酸・酪酸セルロース等のセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロース等のセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル樹脂類、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー等の共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリルニトリル等のアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレン-カーボネート)、ポリ(エチレンジオキシ-3,3-フェニレンチオカーボネート)、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-コ-テレフタレート)、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4-sec-ブチリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-ブロック-オキシエチレン)等のポリアクリレート樹脂類、ポリアミド類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン等のポリオレフィン類等を用いることができる。なお、これら樹脂類は、色素重量100部に対し1から1000部の範囲にわたって添加することができる。

【0061】そして、スピンコート法によって記録層を形成するには、回転数と回転時間で所望の膜厚に調整するが、この塗布条件は、色素溶液粘度、色素濃度等によって影響を受けるため、適宜設定をする。

【0062】さらに、記録層は、50から400nmの範囲に設定されることが望ましく、回転数1000から5000rpmでそのような膜厚となるように色素溶液の濃度と粘度を調整する必要がある。

【0063】一方、蒸着等の方法で記録層を形成する場合には、 $10^{-2}$ Pa以下の真空度で蒸着されることが望ましい。もちろん、蒸着可能な光安定剤、酸化防止剤等を同時に蒸着して記録層を形成することもできる。この場合光安定剤、酸化防止剤等は、前述した化合物から適宜選択される。

【0064】かかる蒸着は、記録層色素と添加剤を所定量混合して一つの熱源で蒸着することも可能であり、も

ろん別々の熱源で蒸着してもよい。

【0065】さて、請求項8記載の本発明は、請求項1から7のいずれかに記載の光記録媒体を用意する行程と、波長が630から680nmのレーザ光を記録光として情報を記録する記録行程とを有する光記録方法であり、確実にかかる光による情報の記録を行う。

【0066】また、請求項9記載の本発明は、請求項1から7のいずれかに記載の光記録媒体であって波長が630から680nmのレーザ光を記録光として情報が記録された光記録媒体を用意する行程と、波長が630から680nmのレーザ光を再生光として前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光再生方法であり、確実にかかる光による記録された情報の再生を行う。

【0067】ここで、請求項10記載のように、記録光の波長と再生光の波長とが等しいことが、記録再生装置の簡便な構成上好ましい。

【0068】また、請求項11記載の本発明は、請求項1から7のいずれかに記載の光記録媒体を用意する行程と、波長が630から680nmのレーザ光を記録光として情報を記録する記録行程と、前記記録行程で情報が記録された光記録媒体に波長が630から680nmのレーザ光を再生光として用いて前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光記録再生方法であり、確実にかかる光による情報の記録及び再生を行う。

【0069】ここでも、請求項12記載のように、記録光の波長と再生光の波長とが等しいことが、記録再生装置の簡便な構成上好ましい。

【0070】以下、各実施の形態において、本発明をより詳細に説明する。

(実施の形態1) 以下、本発明の実施の形態1について、図面を参照しながら説明する。

【0071】図1は、本実施の形態の追記型光記録媒体の構成を示す。図1において、1は基板、2は基板1上に設けられた記録層、3は記録層2上に設けられた反射層、4は反射層上に設けられた接着層、及び5は接着層4を介して設けられた保護層である。

【0072】この基板1はポリカーボネート製の円盤状の透明基板であり、一例として、厚さ0.6mm、トラックピッチ0.74 $\mu$ m、溝幅0.3 $\mu$ m、溝深さ50nmの形状に射出成形したものであり、この基板形状で規定される記録容量は、1枚あたり4.7Gバイトである。

【0073】次に、記録媒体の作製方法について記録層2として形成されるべき膜の光学特性をも調べながら説明する。

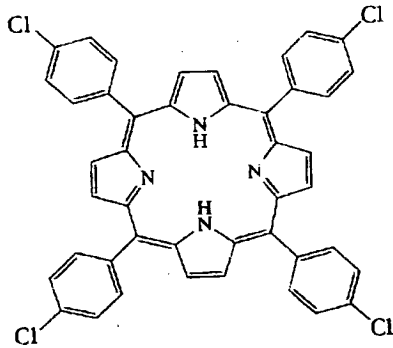
【0074】まず、ピロール(東京化成製:特級)12gと4-クロロベンズアルデヒド(東京化成製:特級)25mlを300mlのプロピオン酸(東京化成製:特級)に投入して、加熱攪拌を行った。

【0075】次に、還流温度に達した後30分間、還流

を行い冷却した。そして、一昼夜放置後、吸引濾過して、メタノール（関東化学製：特級）で洗浄して、紫結晶2.6gの以下の化学式（化4）で示す無金属テトラキスクロロフェニルポルフィリンを得た。

【0076】

【化4】

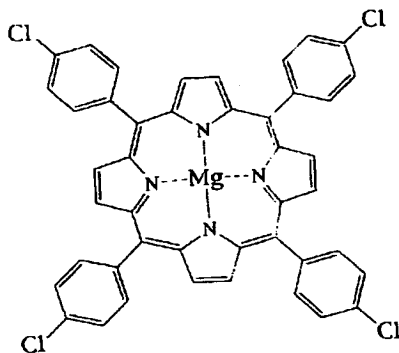


【0077】次に、こうして得た無金属テトラキスクロロフェニルポルフィリン1gと酢酸マグネシウム4水和物（和光純薬製：特級）5gを150mlのN,N-ジメチルフォルムアミド（東京化成製：特級）に投入して加熱し、還流温度で1時間反応を継続した。

【0078】その後室温まで冷却し、濾過を行い、未反応の酢酸マグネシウム（白色結晶）を濾別して、反応液を濃縮し、蒸留水を200ml加え、以下の化学式（化5）で示されるテトラキスクロロフェニルポルフィリン-マグネシウム0.7gを得た。

【0079】

【化5】



【0080】次に、こうして得られたテトラキスクロロフェニルポルフィリン-マグネシウムを少量石英製のるつぼに入れ、スライドガラスに真空蒸着した。この場合、蒸着温度は約摂氏250度とした。

【0081】以上により得られたテトラキスクロロフェニルポルフィリン-マグネシウム蒸着膜は、緑がかった黄色みの光沢のある均一で緻密な膜であった。

【0082】そして、かかるテトラキスクロロフェニ

ルポルフィリン-マグネシウム蒸着膜に対して、紫外・可視分光器（日立製作所製：U-4000）を用いて透過スペクトル測定を行った。

【0083】その結果を図2に示す。図2より、最大吸収波長が580nmにあり、波長630から680nmのレーザー光に対しては高い光透過率を示し、光記録媒体として高い反射率が確保できることが予想される。

【0084】一方、得られたテトラキスクロロフェニルポルフィリン-マグネシウムを、ポリカーボネート製の透明基板（直径120mm、厚さ0.6mm、トラックピッチ0.74μm、溝幅0.3μm、溝深さ50nm）に対して、中心から外周縁にかけて、膜厚が変化するようにポリカーボネート基板を回転させつつ、真空蒸着を行って、実際に図1の記録層2を形成した。ここで、この膜厚の傾斜は100nmから250nmの範囲である。

【0085】次に、真空蒸着され形成された記録層2上に、金の反射膜を約60nmの厚さに均一にスパッタし、反射層3を形成した。

【0086】その後、接着層4を介して、もう1枚の厚み0.6mmのポリカーボネート製の基板を貼り合わせて保護層5として、厚み約1.2mmの光記録媒体を形成した。

【0087】以下、こうして得られた本実施の形態の光記録媒体の記録、再生特性について詳細に説明する。

【0088】ここで、記録と再生試験は、パルステック社製DDU-1000を用いて実施し、波長635nmの半導体レーザー光の照射によるものである。

【0089】まず、未記録状態で円盤状の光記録媒体の位置に対応した膜厚と反射出力の関係を図3に示す。

【0090】図3においては、膜厚によって記録層2の多重干渉の影響を受けつつ、緩やかに正弦波形を描きながら、膜厚の増加とともに反射出力が減衰していることがわかる。この反射出力は、1000mVレベルの大きさであり、実用上十分な出力と考えられる600から700mV以上の反射出力が確保され、曲線の外挿から膜厚300nm程度までは、十分な反射出力が確保されていることが理解できる。

【0091】なお、参考までに、図3中には、記録層2が存在しない構成の反射層3の金による反射出力をあわせて示してある。

【0092】ついで、未記録状態で溝部分（グループ部）と溝間の平坦部分（ランド部）との反射出力の差として検出されるトラッキング信号出力を、ディスク回転速度に対して測定した結果を図4に示す。

【0093】図4によれば、150mV以上のトラッキング信号が、線速度3.5m/secまで安定して得られることが理解できる。

【0094】次に、記録特性についての説明をより具体的に、光記録では、信号情報を変調された符号に変



化して記録ビット長の長さを変化させて記録を行うが、短波長レーザーを用いる光記録では、使用される記録ビット長が最長のものを14T信号、最短の記録ビット長を3T信号と呼び、特に3T信号は、ビット長が0.4μmときわめて短いものである。

【0095】そこで、記録特性の代表例として、14T信号と3T信号を用いて記録特性を評価した。

【0096】まず、レーザー照射とレーザー未照射の割合を等しく設定して、記録線速度に対応して記録ビット長が所定の長さに記録されるようにレーザー照射時間を調整する。そして、レーザー出力を変化させて記録を行い、最適の記録出力を得るためのレーザー記録パワーを記録感度と定義する。

【0097】3T記録、14T記録について記録線速度について記録感度を測定した結果を各々図5(a)、(b)に示す。

【0098】図5によれば、線速度の上昇とともに記録に必要なレーザー出力は増大することがわかるが、3T信号の場合では、最大12mW、14T信号の場合では、最大10mW程度となる。

【0099】一方、レーザー出力自体には、半導体デバイス上の制約があり、長期間の使用に対する最大出力の定格が存在し、レーザー出力はこの最大出力定格以下の記録能力となる。この最大定格は、11mW程度といわれており、記録感度が小さい光記録媒体ほど高速記録等の実用的価値が高いということになる。

【0100】図5の結果からは、線速度1.5m/secまでは、3T信号についてもこのレーザー最大出力定格以下であり、実用上十分な光記録媒体であるといえる。

【0101】次に、最適記録出力で記録された部分の記録信号を再生した場合の結果を14T信号について図6に、3T信号については図7に示す。

【0102】図6、図7を参照すれば、14T信号は、500mV以上、3T信号も線速度1.5m/sec程度までは、100mV以上の出力を得ており、ともに実用上十分なコントラストの高い信号出力が得られていることが分かる。

【0103】次に、図8(a)に3T信号の出力信号とノイズ信号の比であるCN出力、図8(b)に14T信号のCN出力を各々示す。

【0104】図8(a)、(b)を参照すれば、14T信号は、40dB以上、3T信号も線速度1.5m/sec程度までは、40dB以上のCN出力を得ており、ともに実用上十分な低いノイズ信号を得ていることが分かる。

【0105】そして、以上の再生行程を、1000回行ったが、再生出力及びCN出力ともに劣化は見られなかった。

【0106】更に、630から680nmの範囲内で入

手可能な他のレーザー光源を用いて、同様の測定を行ったが、同様の傾向が確認された。

【0107】なお、以上の各測定値は、用意した10個の媒体の平均値である。以上より、本実施の形態の記録媒体は、波長範囲が630から680nmのレーザー光源を用いて情報の記録再生を行なう場合において、安定な記録再生特性を有する追記型高密度光記録媒体及び光記録再生方法を実現することができたことが分かる。

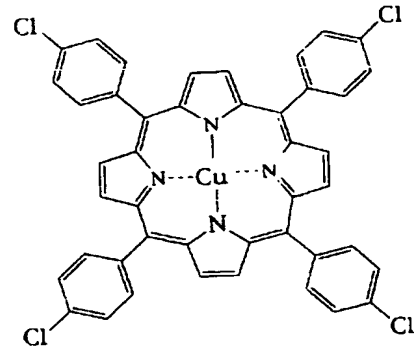
【0108】(比較例1) 本比較例では、実施の形態1で用いたテトラキスクロロフェニルポルフィリン-マグネシウムに代え、テトラキスクロロフェニルポルフィリン-銅を用いたこと以外同様に、蒸着膜を作製し、光記録媒体にも適用した。

【0109】まず、実施の形態1で得られた無金属テトラキスクロロフェニルポルフィリンと塩化第2銅(関東化学製:特級)を150mlのN,N-ジメチルフォルムアミド(東京化成製:特級)に投入し、還流温度で1時間反応させた。

【0110】次に、室温に冷却し、一昼夜放置後析出した結晶を濾別して以下の化学式(化6)で示されるテトラキスクロロフェニルポルフィリン-銅を得た。

【0111】

【化6】



【0112】そして、こうして得られたテトラキスクロロフェニルポルフィリン-銅をスライドガラスに真空蒸着し、実施の形態1と同様に紫外・可視吸収スペクトルを測定した。

【0113】その結果を図9に示すが、吸収波長は、440及び540nm付近にのみ存在し、635nm付近には存在しないことが分かる。

【0114】ついで、実施の形態1と同様に記録層にテトラキスクロロフェニルポルフィリン-銅を使用し記録・再生特性を評価した。

【0115】次に、図10に本比較例の未記録部分の反射出力を示すが、反射出力自体は大きいことが分かる。

【0116】次に、図11(a)、(b)に本比較例の記録感度を示すが、記録感度は3T信号では11mW以上、14T信号でも線速度が1m/sを越えると11m

W以上となることが分かる。

【0117】以上の結果より、テトラキスクロロフェニルポルフィリン銅は、テトラキスクロロフェニルポルフィリンマグネシウムよりも、反射性のみ高く光吸収性はきわめて小さく、いわば光熱変換の効率が劣悪で、記録感度が不十分となっていることが理解できる。

【0118】次に、図12、図13に最適記録条件での14T信号、3T信号各々の出力の結果を示すが、14T信号では、線速度1.5m/s付近で600mVを切り、3T信号ではほとんど有用な出力が得られていない。

【0119】この結果より、テトラキスクロロフェニルポルフィリン銅は、テトラキスクロロフェニルポルフィリンマグネシウムよりも、特に3T信号に対して出力が得られないことが分かり、これらには記録感度に大きな差があることから、熱変化で記録ビットを形成する光記録媒体において、良好な記録感度を得ることができないがため、安定した記録ビットの形成が行い得ないものと考えられる。

【0120】以上、本比較例と実施の形態1との対比において、前述の(化3)に示される中心金属がマグネシウムであるポルフィリン金属錯体は、光記録媒体の記録層に用いることにより、高密度でありかつ高い信号出力と優れた記録感度を有する光記録媒体を実現し得ることが理解できる。

【0121】(実施の形態2)本実施の形態では、実施の形態1以上に向上した感度特性、出力特性を示すテトラフェニルポルフィリンマグネシウム誘導体について説明する。

【0122】本実施の形態では、実施の形態1で用いたテトラキスクロロフェニルポルフィリンマグネシウムに代え、テトラフェニルポルフィリンマグネシウム誘導体を用いたこと以外同様に、光記録媒体に適用した。

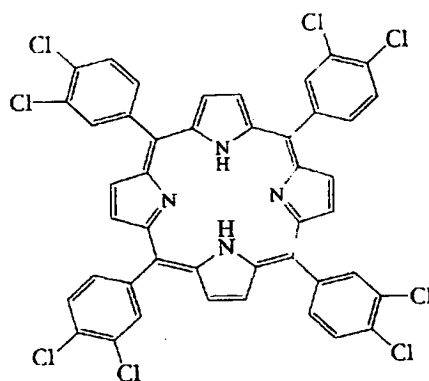
【0123】かかるテトラフェニルポルフィリンマグネシウム誘導体は、以下のようにして作製した。

【0124】まず、ピロール(東京化成 特級)gと3,4-ジクロロベンズアルデヒド(東京化成製:特級)25mlをプロピオン酸(東京化成製:特級)300mlに投入して加熱、攪拌を行った。

【0125】次に、還流温度に到達後、30分還流温度を維持した後室温まで冷却し、一昼夜放置後、析出した結晶を濾別して、メタノール(関東化学製:特級)で洗浄して以下の化学式(化7)で示される化合物を得た。

【0126】

【化7】

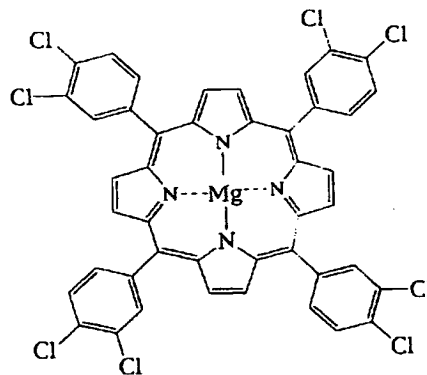


【0127】次に、この化合物0.8gと酢酸マグネシウム4水和物(和光純薬製:特級)8gを150mlのN,N-ジメチルフォルムアミド(東京化成製:特級)中で加熱・攪拌し、還流温度で1時間反応させ、室温冷却後、濾過して未反応の酢酸マグネシウム(白色結晶)を取り除いた。

【0128】そして、反応液を濃縮し、蒸留水で結晶を析出させて0.6g以下の化学式(化8)で示される化合物を得た。

【0129】

【化8】



【0130】このようにして得たテトラフェニルポルフィリンマグネシウム誘導体を記録層に用い、光記録媒体を作製した。

【0131】図14(a)、(b)に、3T信号、14T信号の各々の記録感度特性を示す。

【0132】この結果によれば、実施の形態1以上の良好な記録感度特性を示すことが分かる。

【0133】次に、図15に特に問題となる3T信号の出力特性を示す。この結果によれば、記録感度の向上とともに3T信号の出力特性も良好になることが分かる。

【0134】さらに、前述の化学式(化3)においてメソ位に結合している芳香環に結合する塩素の数と位置を種々組合せ同様の測定を行ったところ、実施の形態1と

2の結果と同様な結果を得た。

【0135】

【発明の効果】以上のように本発明は、光記録媒体の記録層にテトラフェニルポルフィリン-マグネシウム塩素置換誘導体を用いることにより、優れた記録と再生特性を実現し、実際に追記型で高密度の情報の記録・再生が可能な光記録媒体を提供することができ、併せて追記型高密度情報記録再生方法をも提供することができるものである。

【0136】特に、高密度光記録媒体において追記を可能とし、情報編集機能を実現して、情報編集機能を有する高密度記録デバイスを従来のCD-Rを用いたものと同様に提供し得る点でその意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1の追記型高密度光記録媒体の横断面構造図

【図2】同テトラキスクロロフェニルポルフィリン-マグネシウム蒸着膜の透過スペクトル図

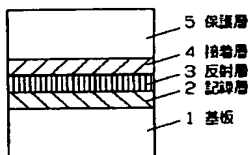
【図3】同追記型高密度光記録媒体の未記録部分の反射出力と記録層膜厚の関係を示す図

【図4】同未記録部分のトラッキング出力信号と再生速度の関係を示す図

【図5】同追記型光記録媒体の記録感度と記録速度の関係を示す図

【図6】同追記型光記録媒体の最適記録条件における1

【図1】



4 T出力と記録速度の関係を示す図

【図7】同追記型光記録媒体の最適記録条件における3 T出力と記録速度の関係を示す図

【図8】同追記型光記録媒体の最適記録条件における出力強度とノイズ強度比と記録速度の関係を示す図

【図9】比較例1におけるテトラキスクロロフェニルポルフィリン-銅の蒸着膜の透過スペクトルを示す図

【図10】同光記録媒体の未記録部分の反射出力と記録層膜厚の関係を示す図

10 【図11】同光記録媒体の記録感度と記録速度の関係を示す図

【図12】同光記録媒体の最適記録条件における14 T出力と記録速度の関係を示す図

【図13】同光記録媒体の最適記録条件における3 T出力と記録速度の関係を示す図

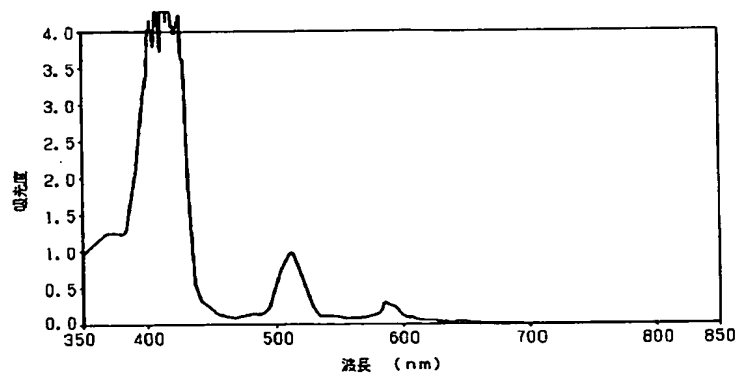
【図14】本発明の実施の形態2の高密度光記録媒体の記録感度と記録速度の関係を示す図

【図15】同高密度光記録媒体の最適記録条件における3 T出力と記録速度の関係を示す図

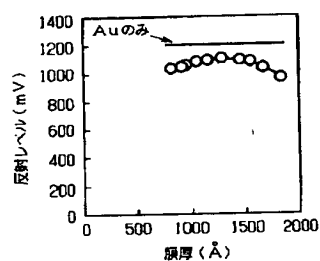
20 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 接着層
- 5 保護層

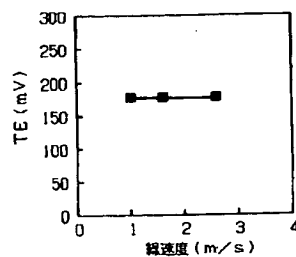
【図2】



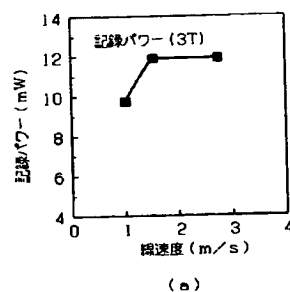
【図3】



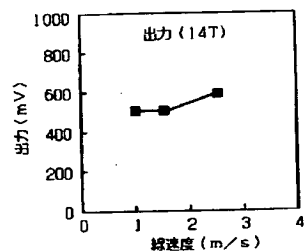
【図4】



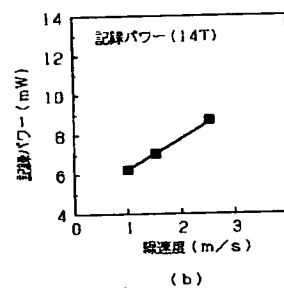
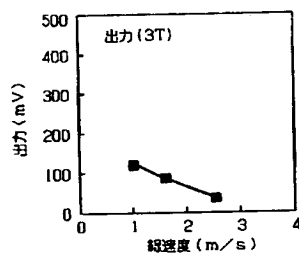
【図5】



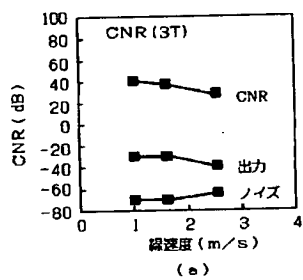
【図6】



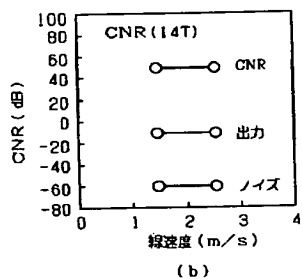
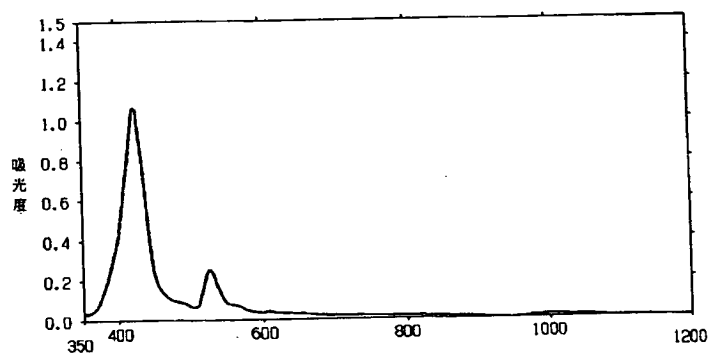
【図7】



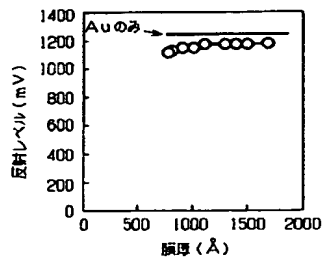
【図8】



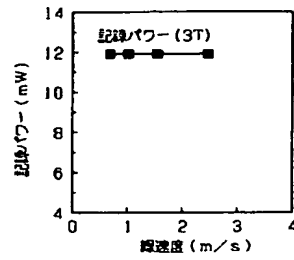
【図9】



【図10】

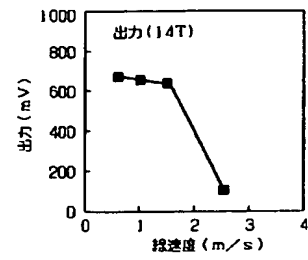


【図11】

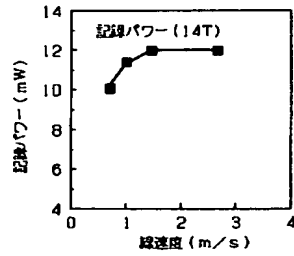
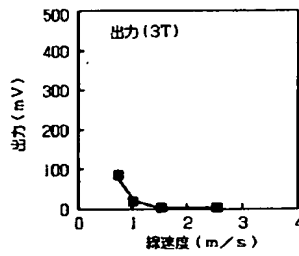


(a)

【図12】

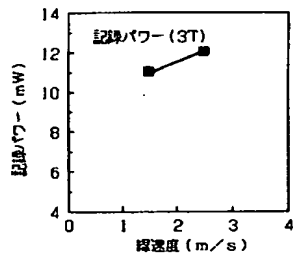


【図13】



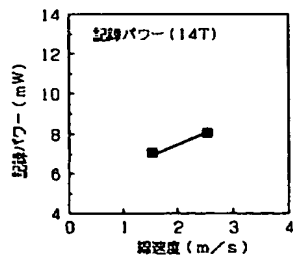
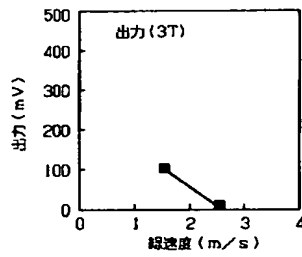
(b)

【図14】



(a)

【図15】



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 戸崎 善博  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内